

OPTICAL RECORDING MEDIUM**Publication number:** JP9180253 (A)**Publication date:** 1997-07-11**Inventor(s):** TAKEYA YUTAKA**Applicant(s):** TEIJIN LTD**Classification:****- international:** *B32B9/00; B32B27/00; G11B7/24; G11B7/254; G11B7/257; B32B9/00; B32B27/00; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; B32B9/00; B32B27/00***- European:****Application number:** JP19950333265 19951221**Priority number(s):** JP19950333265 19951221**Abstract of JP 9180253 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove org. contaminants and to suppress errors in reading and writing with laser beam by forming a thin silicon oxide film of a specified thickness on the laser beam incident side of a substrate and a thin titanium oxide film of a specified thickness on the outside of the silicon oxide film. **SOLUTION:** A thin silicon oxide film of 0.01-3.0 μ m thickness is formed on the laser beam incident side of a substrate for an optical recording medium and a thin titanium oxide film of 0.05-10 μ m. thickness is formed on the outside of the silicon oxide film. The oxidation potential of the titanium oxide film is regulated to +2.5V to hydrogen standard potential. The substrate is made of at least one selected from among glass, polycarbonate, polymethyl methacrylate and cyclic polyolefin.; The titanium oxide film excellent in oxidizing ability protects the surface of the substrate on which laser beam is incident, and since the film has cleaning ability to oils and fats, it is effective in removing org. contaminants and errors in reading and writing with laser beam can be suppressed.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-180253

(43)公開日 平成9年(1997)7月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 4	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 4 K
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
27/00			27/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-333265

(22)出願日 平成7年(1995)12月21日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 光記録、光磁気記録基板の表面に付着する主として人間の油脂を主たる構成因子とする有機汚れの除去を主たる目的とする。

【解決手段】 光記録媒体及び／又は光磁気記録媒体を構成する基板が、レーザ光入射側に膜厚0.01～3.0μmの酸化ケイ素からなる薄膜を有し、かつ該薄膜の外側に膜厚0.05～10μmの酸化チタンからなる薄膜を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ光を用いて情報の読みとり及び／又は書き込みを行う光記録媒体において、光記録媒体を構成する基板が、レーザ光入射側に膜厚0.01～3.0μmの酸化ケイ素からなる薄膜を有し、かつ該薄膜の外側に膜厚0.05～10μmの酸化チタンからなる薄膜を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 酸化チタンからなる薄膜の酸化電位が、水素基準電位に対して+2.5V以上である酸化能力を有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板が、ガラス、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル及び環状ポリオレフィンからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の光記録媒体。

【請求項4】 光記録媒体を構成する基板のレーザ光入射側に、(1)膜厚0.01～3.0μmの酸化ケイ素からなる薄膜を形成し、(2)該薄膜上に膜厚0.05～10μmの酸化チタンからなる薄膜を形成し、(3)ついで酸化チタンからなる薄膜上に集光したレーザ光を照射することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、さらに詳しくは、光学的に透明な各種材料からなる基板側より照射するレーザ光単独、又はこのレーザ光及びこれと反対側からの磁界の印加によって、情報の読みとり及び／又は書き込みが可能な、汚染防止安定性に優れた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年格段の進歩を示している磁気のみによる情報の記録再生方式では、情報の収納量が、昨今の高度情報化社会に対して、不十分となってきている。

【0003】それに対して、一方、レーザ光を書き込み、及び読みとりの手段として用いる手法では、光の波長限界までの読みとりが理論的に可能である。このため、より大容量で、かつ高密度の記録方式として、光磁気記録、あるいは、光記録が行われはじめてきた。そしてこれらの方式を用いたものとして、光カード、ビデオデスク、大容量コンピュータ記憶デスク等、光デスクと総称されているものがある。

【0004】この時に、基板としては、照射するレーザ光に対して透明なものとして、ガラスや、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、非結晶性ポリオレフィンで示されるプラスチックが用いられる。

【0005】しかし、一般にガラスは、堅くて傷のつきにくいという利点はあるものの、それが、案内溝の形成を困難にさせている。この為に、エッチング処理、あるいは、ポリマー薄膜を別途形成させて、この目的にかなう試みもあるが、量産性に欠ける。また、耐衝撃性の点

などから使用上の取扱いに、限定がもたらされる事が多い。しかし、最近では、これらの問題点を克服して、規格に合致する材料の開発も行われている。

【0006】これに対して、プラスチックは、基本的な物性として持つ比較的低温での流動性を利用しての成形技術を用いると例えば、マスタリングという手法で、スタンパーを予め形成しておけば、このスタンパーから射出成形を行う事で、大量生産出来るメリットが存在する。

10 【0007】しかし、後述する通り、硬度、強度の面で問題があり、これらの欠点を改善するために、各種のコーティングを行い実用に耐える工夫がなされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】基板材料に用いるプラスチックは、一般に電気抵抗が高いために、摩擦、摺動らにより、帯電し、ゴミ、ほこり等を吸引して、これが、光の読みとり誤差の原因になることが高い確率で発生する。さらに、一般に頻発する事象として、媒体板面を指を中心として、人体の一部が直接接触して、表面に

20 【0009】又、ガラス基板を使用する場合でもデスク運転による回転運動による静電気の発生、或いは、上述のような指紋類の付着が同様に生起する。

【0010】特に、レーザ光入射面側では、この汚染は、直ちに、入射光の屈折、散乱が定常から逸脱するために、記録の読みとり、書き込み操作で誤差を発生させ好ましくない。通常は、アルコールを主成分とする湿式の清浄布でふき取ることで性能を復帰させることが試みられるが、必ずしも初期の目的が達成されるものでない。

30 【0011】本発明は、かかる状態を考え、基板、及び、光記録媒体、光磁気記録媒体における表面の保護及び汚れ、特に、油脂を中心とする、通常の方法では完全に清浄化の困難な汚れを低減させ、情報の記録／読みとりの特性に優れた光記録媒体、光磁気記録媒体を得ることを目的とする。

【0012】

40 【課題を解決するための手段】本発明は、レーザ光を用いて情報の読みとり及び／又は書き込みを行う光記録媒体において、光記録媒体を構成する基板が、レーザ光入射側に膜厚0.01～3.0μmの酸化ケイ素からなる薄膜を有し、かつ該薄膜の外側に膜厚0.05～10μmの酸化チタンからなる薄膜を有することを特徴とする光記録媒体によって達成される。

【0013】

50 【発明の実施の形態】本発明でいう光記録媒体は、光学的に透明な各種材料からなる基板側より照射するレーザ光単独、又はレーザ光及び磁界の印加によって、情報の読みとり及び／又は書き込みが可能な、光ディスク、光

磁気記録媒体等の、レーザ光を用いた光記録媒体をいう。

【0014】本発明における基板としては、例えばポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、環状ポリオレフィン等の有機材料で構成されるプラスチック材、あるいはガラスが挙げられる。かかる基板の厚さは、特に限定されないが、通常0.6～1.2μmのものが用いられる。

【0015】一般に酸化チタンは、結晶系に依存するが強い酸化能力を有している。例えば、アナターゼ型結晶では、バンドギャップ3.2Vであることが言われており、これに対応する380nmの波長の光により電子が伝導帯に励起され、結果的に生じる正孔は、水素基準電極に対して+3V程度となり非常に強い酸化能力を有することになる。この酸化能力の大きさは、基本的に通常の有機物を完全に分解するに十分である。従って、この結晶系の酸化チタンが、例えば、有機物で構成される記録基板に直接被覆処理すると、基板そのものが酸化劣化を受け、初期の強度を保持出来なくなるおそれがあり、好ましくない。かかる観点から、本発明によれば、有機材料で構成される基板を使用するに際しては、まず基板表面に酸化ケイ素の薄膜を一旦形成させることが特に肝要である。

【0016】これに対して、ガラス基板を用いる場合は、構成元素が酸化ケイ素と同じであるが、ガラスの中に含まれる少量のナトリウムイオンが存在すると、酸化能力の活性の大きい酸化チタン皮膜を形成するのが困難になると言われている（例えば、橋本 和仁、藤嶋 昭、化学と工業 48巻、1256頁（1995））。かかる観点から、ガラス基板を使用するに際しても、基本的に酸化ケイ素の薄膜を形成することが重要である。

【0017】酸化ケイ素からなる薄膜は、通常の薄膜形成手法で作成される、この様な手法として、ゾルゲル法、スパッタ法、真空蒸着法等をあげることが出来る。かかる酸化ケイ素の薄膜は、その膜厚が0.01μmから3.0μmの範囲であることが望ましい。この厚みが0.01μmよりも薄くなると基板が酸化チタンの有する直接酸化力の影響をうけることになる。一方、3.0μmより厚みを増大させると透明度の低下を生起するおそれがある。

【0018】本発明においては、光記録媒体を構成する基板のレーザ光入射側に形成された上記酸化ケイ素からなる薄膜上に、酸化チタン薄膜が形成される。

【0019】かかる酸化チタンの薄膜は、通常の薄膜形成手法で作成することができる。この様な手法として、ゾルゲル法、スパッタ法、真空蒸着法等を適宜用いて、従来公知の方法により製膜することができる。特にゾルゲル法は、比較的簡便な手法であり好ましく用いることができる。例えば溶媒としてエタノール等の低級アルコールを用い、エトキシチタン、ブトキシチタン、

テトラキス（イソプロポキシ）チタン等のアルコキシチタンを濃度1～50重量%として調製し、必要に応じて触媒の存在下、スピンコーティング法等で上記酸化ケイ素薄膜上に塗布し、加熱することにより得ることができる。

【0020】ところで、一般に低温での薄膜形成では、酸化活性の大きな酸化チタン薄膜を形成しないことが多い。酸化チタンを十分に活性に変化させる温度は、通常450℃付近と言われている（例えば、N.NEGISHI et al., Chemistry Letters, 1995, 841）。従って、形成された酸化チタン薄膜は、かかる温度の熱履歴を経由することが好ましい。

【0021】基板にガラスを使用する際には、まず、基板の入射光面側に、上述の方法で、酸化ケイ素の薄膜を形成し、ついで酸化チタン薄膜を形成した後、450℃付近で熱処理を行い、しかる後に記録膜層を形成させればよい。しかし、有機物を主成分とする基板を用いる場合には、このような温度に基板全体を暴露すると、熱的な変形、或いは、熱分解が生起して、本来の記録性能を発現しないおそれがある。したがって、一旦形成された酸化チタンの薄膜のみを熱処理する必要がある。

【0022】書き換え可能の光記録媒体、或いは光磁気記録媒体では、レーザ光を集光し、光エネルギーを熱エネルギーに変化して、記録部位のみを、その温度を数百度にまで上昇させることで、状態変化を発生させて消去、書き込みを行っている。かかる目的のために、予め、運転系での集光位置の設定を1μm以下の誤算範囲で行い、記録面内を高速で追従運転できる状態となっている。したがって、かかる運転系において、事前に、レーザ光を入射する面の酸化チタン薄膜に焦点を設定することは容易なことで、一旦位置が設定されれば、面内での誤差因子は小さいと考えてよい。

【0023】実際の光記録、特に相変化を中心とする記録技術においては、記録媒体の中心部は大きな熱変化をうけることが必須であり、かかる目的のために、熱分布の検討が数多くなされている。例えば、峯邑らの報告によると（出典 信学技報 MR93-76（1994-03）、41）、例えば、線速度7.5m/s（3600rpm条件に対応）において、記録パワー12mW、幅90nsのパルス照射の条件でのデス断面方向での温度分布を解析しているが、これによると記録中央部は、400℃を超えて800℃付近まで到達していることが示されている。

【0024】同様な検討結果で、他に630℃付近に到達しようという報告もなされている（オブテカルデータストレージ 要旨集 1663巻、436ページ（1992））。

【0025】即ち、これらの結果は、通常の相変化型の記録、消去においても基本的に基板に使用される有機材料である高分子物質の破壊を生起せず、記録膜表面の

みの金属層の温度を上昇させて、基本的な固体相の変化をもたらしていることを意味しており、このことは、本発明においても、一旦形成された酸化チタンの薄膜のみが熱的に処理されて、上述の酸化活性に達する相状態をとることを示唆する。すなわち、単純に酸化チタンを塗工するのみでは、油脂を主とするよごれの自動的な清浄化は効率的に発現しないのに対して、この酸化活性条件を得るのに、本来有機物高分子を熱的に破壊する条件が必須であるにも関わらず、レーザー光を酸化チタン薄膜に集光することにより、基板の有機物にダメージを与え、酸化チタンの活性を導き出すところが本発明の主要な点である。

【0026】すなわち、光記録媒体を構成する基板のレーザー光入射側に、(1)膜厚0.01~3.0 μ mの酸化ケイ素からなる薄膜を形成し、(2)該薄膜上に膜厚0.05~10 μ mの酸化チタンからなる薄膜を形成し、(3)ついで酸化チタンからなる薄膜上に集光したレーザー光を照射することによって、本発明の目的を一層達成できる。

【0027】その際用いられる集光されたレーザー光は、記録層を形成したり、読み書きしたりするのに用いる一般の、波長780nm、810nm等の半導体レーザーを使用できる。かかるレーザー光の出力は2~50mW、パルス幅は20~400nsのものが好ましい。

【0028】上記酸化チタンからなる薄膜の厚さとしては、0.05 μ m以上10 μ m以下であることが望ましい。0.05 μ mよりも薄い場合には、基板の表面保護が十分でなく、また基板面内の酸化活性点の濃度が低下して、汚れを自動的に洗浄する機能が発現する可能性が小さくなる。一方、10 μ mの厚みよりも厚くなると光透過の効率が低下することもあり、好ましくない。実際の観点から、かかる薄膜の厚さは好ましくは0.1 μ mから5 μ m程度である。

【0029】塗工状態での熱処理に関しては、上述の通りであるが、上記酸化チタン薄膜に付着した汚れを自動的に洗浄する機能が効果的に発現するには、酸化チタン薄膜に散在する酸化チタンの分子すべてが、酸化能力を有している必要は必ずしも無く、酸化チタンの分子の少なくとも10%が、すなわち基板面内の酸化チタン薄膜全体の10%以上が活性に変化していれば、本発明の目的を達成しうる。

【0030】本発明でのべる(酸化)活性という意味は、酸化チタンの酸化電位が、水素基準電極に対して本質的には少なくとも+2.5V以上、好ましくは+3.0V程度の酸化力を有しているということである。酸化チタンが活性化されると、汚れを自動的に洗浄する機能を効果的に発現できる状態となるので本発明の目的をより達成でき望ましい。

【0031】活性化された酸化チタン薄膜は、紫外光の照射条件、特に、380nm付近の波長の光線で励起さ

れると、酸化反応により汚れを分解除去する機能を発現する。したがって、例えば、かかる薄膜上に付着した指紋等の汚れは、太陽光等の紫外光の照射により洗浄することができる。本来酸化能力が高いということは、デスクとして用いられる有機物基板を酸化破壊する可能性を内在するので、本発明に述べた酸化ケイ素の薄膜を基板の直上に形成することが重要である、他の理由となる。

【0032】一般に、太陽光線では、紫外光強度は、1mW/cm²であり、1000ルクス程度の明るさの蛍光灯光源で、4.0 μ W/cm²程度であり、この状態でも時間との兼ね合いで十分酸化活性を有する。従って、1分から20分程度の短時間の暴露であれば、自然の太陽光を選択すれば良く、積極的にかかる強い光源に暴露を行いたくない場合には、蛍光灯電源に対して20分以上数時間程度の比較的長時間の暴露を行えばよい。

【0033】

【実施例】以下に実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】[実施例1] 外径86mm、内径15mm、厚み1.2mmの円盤状ポリカーボネートの平面側に、膜厚0.2 μ mの酸化ケイ素の薄膜をスパッタ法で作成し、ついでかかる薄膜の上に、ゾルゲル法により酸化チタン薄膜を製造した。すなわち、エタノール溶媒にテトラキス(イソプロポキシ)チタンを濃度8重量%となるように調製した溶液を、スピンコーティング法により酸化ケイ素薄膜上に薄膜を形成させた。これを、一旦160℃の窒素雰囲気中で10分加熱処理し、酸化チタンからなる透明な薄膜を得た。このとき、酸化チタンの膜厚は、干渉法で3 μ m程度であることが観測された。

【0035】この2層の薄膜の反対側のグループが予め形成されている面に、誘電体膜として窒化ケイ素、光磁気記録膜としてTbFeCoCr合金をスパッタして、反射膜としてAlTi合金を形成して光磁気記録媒体を作成した。この媒体を、回転速度を1800rpmに設定して、レーザー光の集光位置が基板のレーザー光入射面側の酸化チタン薄膜上になるようにサーボ系を設定し、14mWの出力で一定のパルス間隔(3.7MHz)で、酸化チタン薄膜にレーザー光を照射した。

【0036】こうして得られた光磁気記録媒体のレーザー光入射側面、すなわち酸化チタン薄膜面を素手で接触し、指紋を付着させた。このまま、室外で、この汚染された面を太陽光に15分暴露したところ、対応する指紋による汚れは殆ど認められず指紋の主成分である油脂が酸化反応で清浄化されたことを示した。

【0037】

【発明の効果】本発明の光記録媒体を構成する基板の表面層は、酸化能力に優れた酸化チタンの薄膜で形成されているので、レーザー光入射表面を保護するとともに、油脂に対する汚染の清浄能力を有するので優れた有機物汚れの除去に大きな効果を発現する。したがって、レーザ

(5)

特開平9-180253

7

8

光の読みとり、書き込み誤差を抑制することができる。